

PCT/JP 2004/011014

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27. 7. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 8 3 8 9 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 8 3 8 9 4]

出 願 人 株式会社上野製薬応用研究所
Applicant(s):

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

PCT

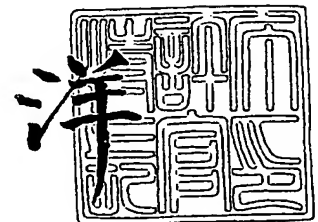
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 6 7 0 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 190681
【提出日】 平成15年 7月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C253/20
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県西宮市南郷町 1 0 - 2 7
 【氏名】 上野 隆三
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県宝塚市山本東 3 - 1 1 - 1 4
 【氏名】 北山 雅也
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県氷上郡山南町北太田 5 0
 【氏名】 若森 浩之
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県神戸市北区道場町道場 1 9
 【氏名】 西明 美和
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県西宮市高塚町 7 - 1 4
 【氏名】 谷川 勝則
【特許出願人】
 【識別番号】 000146423
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 2 丁目 4 番 8 号
 【氏名又は名称】 株式会社上野製薬応用研究所
【代理人】
 【識別番号】 100081422
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田中 光雄
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【選任した代理人】
 【識別番号】 100106518
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松谷 道子
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【選任した代理人】
 【識別番号】 100116311
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 元山 忠行
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361
【選任した代理人】
 【識別番号】 100122301
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 富田 憲史
 【電話番号】 06-6949-1261
 【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【選任した代理人】

【識別番号】 100127638

【弁理士】

【氏名又は名称】 篠田 美苗

【電話番号】 06-6949-1261

【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 204804

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

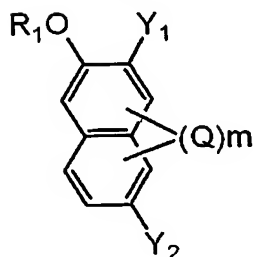
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体およびその塩類

【化 1】



〔1〕

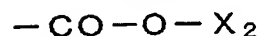
〔式中、Y₁、Y₂ は、シアノ基、一般式〔2〕、一般式〔3〕、一般式〔4〕、カルボキシル基、アミノカルボニル基；

【化 2】



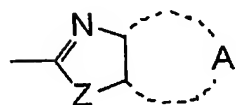
〔2〕

【化 3】



〔3〕

【化 4】



〔4〕

からなる群から選ばれる基であり、Y₁ および Y₂ の少なくとも一方がシアノ基である；

n は、1 または 2 の整数である；

X₁ は、炭素原子数 1～20 の分岐を有してもよく置換基を有してもよく不飽和結合を有してもよい脂肪族基、置換基を有してもよい芳香族基、および置換基を有してもよい共役二重結合を有する複素環基からなる群から選ばれる基である；

X₂ は、炭素原子数 1～6 の分岐を有してもよく不飽和結合を有してもよい脂肪族基である；

A は、置換基を有してもよい芳香族基または共役二重結合を有する複素環基である；

Z は、-O-、-S-、-NH- から選択される基である；

Q は、分岐を有してもよい低級アルキル基および低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、およびニトロソ基からなる群から選ばれる基である；

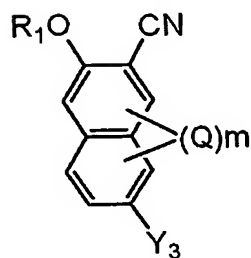
m は、0～3 の整数である；

R₁ は、水素原子、アルカリ金属、炭素原子数が 1～20 の分岐を有してもよく置換基を有してもよいアルキル基およびアシル基、およびフェニルアルキル基からなる群から選択される基である〕。

【請求項 2】

一般式〔5〕で表されるシアノナフトール誘導体およびその塩類

【化5】



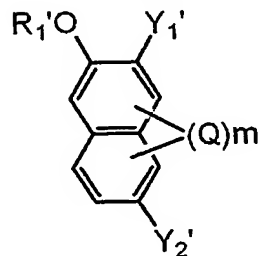
〔5〕

〔式中、Y₃ はシアノ基、一般式〔2〕、一般式〔3〕、一般式〔4〕、カルボキシ基、およびアミノカルボニル基から選択される基である。R₁、Q、およびmは請求項1と同意である〕。

【請求項3】

一般式〔6〕で表されるヒドロキシナフタレンカルボン酸誘導体のカルボキシ基をアミノカルボニル基とした後に、脱水剤と反応させることを特徴とする、シアノナフトール誘導体の製造方法

【化6】



〔6〕

〔式中、Y₁'、Y₂' は、一般式〔2〕、一般式〔3〕、一般式〔4〕から選択される基であり、Y₁'、Y₂' の少なくとも一方がカルボキシ基である；
R₁' は炭素原子数が1～20の分岐を有してもよく置換基を有していてもよいアルキル基、およびフェニルアルキル基から選択される基である；
Q、およびmは請求項1と同意である〕。

【請求項4】

脱水剤がオキシ塩化リンである請求項3記載のシアノナフトール誘導体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】シアノナフトール誘導体およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なシアノナフトール誘導体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

2-ナフトール誘導体は共役ポリエン系を形成し、電子帯に吸収を有する縮合芳香族化合物の中で最も安価であるため合成用原料として利用し易いものであり、例えば、染料・顔料などの色材、感光材料、液晶性ポリエステルなどの高分子材料などの種々の特徴ある化合物の合成原料に用いられてきた。

【0003】

特にシアノ基を有するナフトール誘導体は、液晶材料、染料・顔料などの色材、医薬品等の生理活性物質の合成原料として有用な物質であり、種々の誘導体が知られている。このようなシアノ基を有する2-ナフトール誘導体としては、例えば、ナフタレン環上の6位にシアノ基を有する6-シアノ-2-ナフトールの誘導体（特許文献1および特許文献2を参照）や、3位にシアノ基を有する3-シアノ-2-ナフトールの誘導体（特許文献2を参照）などが知られている。

【0004】

しかし、2-ナフトールの3位および6位に置換基を有するシアノナフトール誘導体は、いまだ知られてはいなかった。

【特許文献1】特開昭59-106473号公報

【特許文献2】特開昭63-174963号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

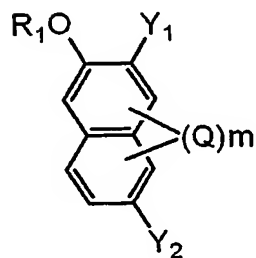
本発明の目的は、種々の機能性有機化合物の合成原料として有用な新規なシアノナフトール誘導体およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は下記一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体およびその塩類を提供する

【化1】



〔1〕

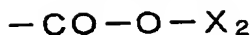
〔式中、Y₁、Y₂は、シアノ基、一般式〔2〕、一般式〔3〕、一般式〔4〕、カルボキシル基、アミノカルボニル基；

【化2】



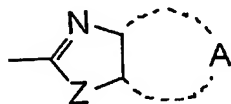
〔2〕

【化3】



〔3〕

【化4】



〔4〕

からなる群から選ばれる基であり、 Y_1 および Y_2 の少なくとも一方がシアノ基である；
 n は、1 または 2 の整数である；

X_1 は、炭素原子数 1～20 の分岐を有してもよく置換基を有していてもよく不飽和結合を有してもよい脂肪族基、置換基を有してもよい芳香族基、および置換基を有してもよい共役二重結合を有する複素環基からなる群から選ばれる基である；

X_2 は、炭素原子数 1～6 の分岐を有してもよく不飽和結合を有してもよい脂肪族基である；

A は、置換基を有していてもよい芳香族基または共役二重結合を有する複素環基である；

Z は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ から選択される基である；

Q は、分岐を有してもよい低級アルキル基および低級アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、およびニトロソ基からなる群から選ばれる基である；

m は、0～3 の整数である；

R_1 は、水素原子、アルカリ金属、炭素原子数が 1～20 の分岐を有してもよく置換基を有していてもよいアルキル基およびアシル基、およびフェニルアルキル基からなる群から選択される基である】。

【0007】

本発明の一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体において、 Y_1 または Y_2 が一般式〔2〕で表される基である場合の Y_1 または Y_2 の例としては、アルキルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基などが挙げられる。これらの基に含まれる芳香族基および脂肪族基は、さらにハロゲン原子、ハロゲン化低級アルキル基、ニトロ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、およびシアノ基などの置換基を有していてもよい。

【0008】

上記一般式〔2〕中、置換基を有していてもよい芳香族基としては、たとえばベンゼン環、ナフタレン環、アントラキノン環などが挙げられる。置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環部分としては、たとえばチオフェン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアゾール、テトラゾール、インドール、1H-インダゾール、プリン、4H-キノリジン、イソキノリン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、ベンゾフランなどが挙げられる。

【0009】

これらの基の置換基としては、たとえばハロゲン原子、ハロゲン化低級アルキル、ニトロ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基（たとえばメトキシ基）、シアノ基、フェノキシ基、ピリミジルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、スルホン酸基、エステル化されたカルボキシ基（たとえばアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基）、アミド化されたカルボキシ基（たとえばフェニルアミノカルボニル基）、アルキルアミノスルホン基、およびアリール基を有することのある炭素原子数 2～6 のアルケニル基等が挙げら

れる。

【 0 0 1 0 】

これらの置換基が芳香族基を含む場合には、その環上にさらに一個以上の別の置換基、たとえば、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェニル基、シアノ基などを有していてもよい。

【0 0 1 1】

Y₁ または Y₂ が式〔3〕で表される基である場合の Y₁ または Y₂ の例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロピルオキシカルボニル基、iso-プロピルオキシカルボニル基、n-ブチルオキシカルボニル基などが挙げられる。

【 0 0 1 2 】

Y₁ または Y₂ が式〔4〕で表される基である場合の Y₁ または Y₂ の例としては、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基などが挙げられる。上記一般式〔4〕中の環Aを形成する置換基を有してもよい芳香族基の例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラキノン環などが挙げられ、置換基を有していてもよい共役二重結合を有する複素環基の例としてはチオフエン、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、プリン、イミダジン、トリアゾール、テトラゾール、インドール、1H-インダゾール、プリン、4H-キノリジン、イソキノリン、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、ベンゾフランなどが挙げられる。

【0013】

【0013】
 なお、本明細書および特許請求の範囲において、「低級」とは、炭素原子数が1～6であるものを示す。

【 0 0 1 4 】

「芳香族基」は6員の単環または縮合環であって、縮合環の環数4までの芳香族基を示す。

【0015】

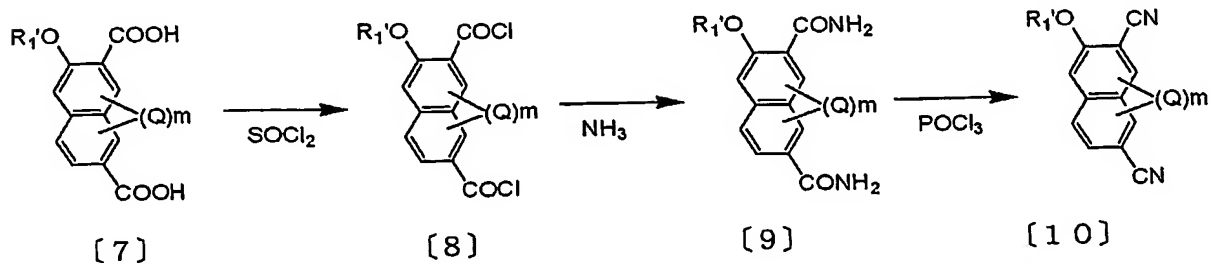
【0015】
「共役二重結合を有する複素環基」は1以上のN、S、Oを含み、共役二重結合を有する5員乃至6員の単環または縮合環である複素環基である。縮合環を形成する場合は、環数6までのものとする。

【0016】

【0016】
本発明のシアノナフトール誘導体は、式〔1〕においてR₁がアルキル基またはフェニルアルキル基であり、Y₁およびY₂が共にシアノ基である場合は、一般式〔7〕で示されるヒドロキシナフタレンジカルボン酸誘導体を原料に、以下のスキーム1に従い調製することができる

【化5】

〔スキーム1〕



〔一般式〔7〕～〔10〕において、

【一般式〔7〕～〔10〕において、
R₁' は、炭素原子数が1～20の分岐を有してもよく置換基を有していてもよいアルキル基、およびフェニルアルキル基からなる群から選択される基である；

Q, m は一般式〔1〕と同意である。

【 0 0 1 7 】

具体的には一般式〔7〕で表される化合物を、テトラヒドロフラン、キシレン、トルエンなどから選択される溶媒中で、塩化チオニルなどと反応させ、カルボキシル基をクロロカルボニル基に変換し（一般式〔8〕）、次いで、一般式〔8〕で表される化合物をアンモニアと反応させ、一般式〔9〕で表されるアミノカルボニル基を有するナフトール誘導体を得る。

【0018】

得られた一般式〔9〕で表されるナフトール誘導体を、*o*-ジクロロベンゼン、キシレン、メシチレン、ジエチルベンゼンなどから選択される溶媒中で、50～200℃、好ましくは80～160℃にてオキシ塩化リン、三塩化リン、五酸化二リン、五塩化リン、塩化チオニル、*p*-トルエンスルホンクロリド、ベンゼンスルホンクロリド、N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物、2-クロロベンゾオキサゾリウム塩などから選択される脱水剤と反応させ、アミノカルボニル基を脱水することにより、目的のシアノナフトール誘導体（一般式〔10〕）を得ることが出来る。

【0019】

脱水剤としては、オキシ塩化リンが特に好ましい。

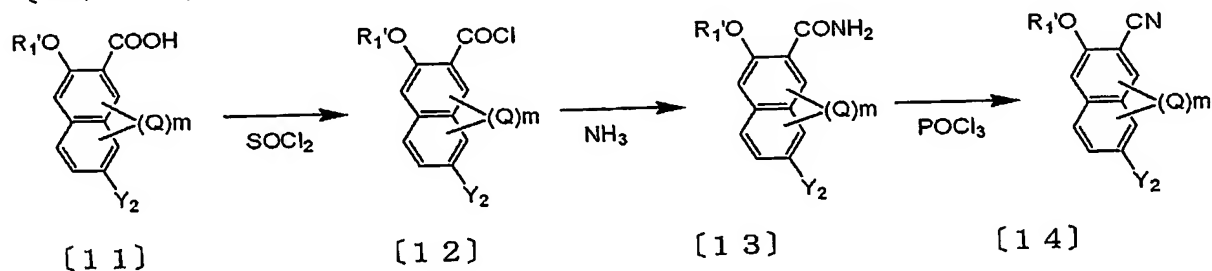
【0020】

本発明の式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体において、R₁' がアルキル基またはフェニルアルキル基であり、Y₁ または Y₂ の何れか一方のみがシアノ基であり、他方が一般式〔2〕、一般式〔3〕または一般式〔4〕で表される基である場合は、一般式〔11〕または〔15〕で表されるヒドロキシナフタレンカルボン酸誘導体を原料に、以下のスキーム2またはスキーム3に従い調製することが出来る

【0021】

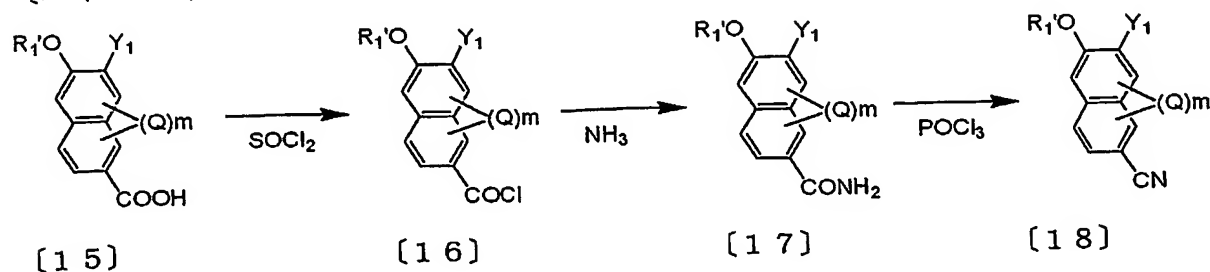
【化6】

〔スキーム2〕



【化7】

〔スキーム3〕



〔スキーム2およびスキーム3中の一般式〔11〕～〔18〕において、R₁' は、炭素原子数が1～20の分岐を有してもよく置換基を有していてもよいアルキル基、およびフェニルアルキル基からなる群から選択される基である；Y₁、Y₂ は一般式〔2〕、一般式〔3〕および一般式〔4〕から選択される基である；Qおよびmは一般式〔1〕と同意である〕。

【0022】

なお、スキーム 1～3 において、シアノナフトール誘導体の原料となる一般式〔7〕、一般式〔11〕、および一般式〔15〕で表されるナフトール誘導体は、国際公開第 96/32366 号パンフレット、および国際公開第 01/87859 号パンフレットに記載の方法により得ることができる。

【0023】

本発明の一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体において R_1 が水素原子である化合物は、上記スキーム 1～3 により得られる一般式〔10〕、一般式〔14〕、または一般式〔18〕で表されるシアノナフトール誘導体を、塩化アルミニウム、臭化水素酸などと反応させることにより調製することができる。

【0024】

また一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体において R_1 がアシル基である化合物は、 R_1 が水素原子である一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体を、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水ピバル酸などから選択されるアシル化剤と反応させることにより調製できる。

【0025】

R_1 がアルカリ金属である一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体の塩については、 R_1 が水素原子である一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体を、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、およびナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドなどの塩基性アルカリ金属化合物と反応させることにより調製できる。

【0026】

上記塩類に用いられるアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウムが好ましく、ナトリウム、カリウムが特に好ましい。

【0027】

一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体において、 Y_1 および Y_2 の何れか一方にカルボキシル基を有する化合物は、 Y_1 および Y_2 の何れか一方が一般式〔3〕で表されるカルボン酸エステルである一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体を、メタノール、エタノール、イソプロパノール、 n -ブタノールなどのアルコール類、またはこれらのアルコール類の水溶液から選択される溶媒中で、水酸化ナトリウムなどの塩基の存在下に加熱し加水分解した後に、塩酸などにより酸析することにより得ることができる。

【0028】

一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体において、 Y_1 および Y_2 の何れか一方にアミノカルボニル基を有する化合物は、 Y_1 および Y_2 の何れか一方がカルボキシル基である一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体のカルボキシル基を、カルボン酸クロリドとアンモニアの反応などの常法に従いアミノカルボニル基へ変換することにより得ることができる。

【0029】

一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体において、 Y_1 および Y_2 の何れか一方に、一般式〔2〕、一般式〔3〕、および一般式〔4〕から選択される基を有する化合物は、スキーム 2 またはスキーム 3 に示す方法によっても調製することができるが、 Y_1 および Y_2 の何れか一方がカルボキシル基である一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体のカルボキシル基を、国際公開第 96/32366 号パンフレット、および国際公開第 01/87859 号パンフレットに記載の方法に倣い、一般式〔2〕、一般式〔3〕、および一般式〔4〕で表される基に変換することによっても調製することができる。

【0030】

本発明のシアノナフトール誘導体は、アゾ色素、ジケトピロロピロールなどの染料・顔料などの色材、液晶材料、液晶性ポリエステルなどの高分子材料などの合成原料として好適に利用される。

【0031】

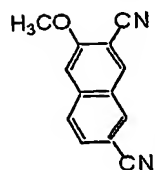
特に染料・顔料などの色材の合成原料用途において本発明のシアノナフトール誘導体は、3位および6位に置換基を有する為、多様な色相の色材を合成可能にするものである。以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

【実施例1】

【0032】

2-メトキシ-3, 6-ジシアノナフトレン合成例

【化8】



式 [I]

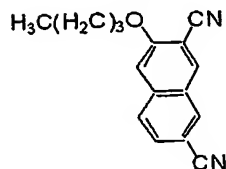
2-メトキシナフトレン-3, 6-ジカルボン酸 7.4 g をテトラヒドロフラン 75 g に懸濁させ、塩化チオニル 14.3 g を添加した。これを 45℃ で 1 時間反応させた後、過剰な塩化チオニルを溶媒と共に留去した。残渣にテトラヒドロフラン 150 g を加えて溶解し、45℃ に加温した。これにアンモニアガスを吹き込み、1 時間反応させた後、析出した結晶を濾過した。このようにして得られた 2-メトキシ-3, 6-ジアミノカルボニルナフトレン 6.0 g を 1, 2-ジクロロベンゼン 120 g に懸濁させ、オキシ塩化リン 4.1 g を加えた。140℃ で 1 時間反応させた後、80℃ まで冷却して水 150 g を加え十分に攪拌した。析出した結晶を濾過し、水、メタノールで順次洗浄した後、乾燥して淡橙色粉末 3.6 g を得た（分解点：255℃）。赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 1 に示す。

【実施例2】

【0033】

2-n-ブトキシ-3, 6-ジシアノナフトレン合成例

【化9】



式 [II]

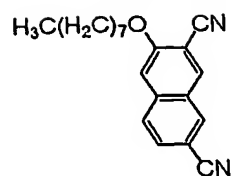
実施例 1 の 2-メトキシナフトレン-3, 6-ジカルボン酸 7.4 g を 2-n-ブトキシ-3, 6-ジカルボン酸 8.6 g に代えることの他は、実施例 1 と同様にして合成し、白色粉末 3.1 g を得た（融点：181℃、分解点：265℃）。赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 2 に示す。

【実施例3】

【0034】

2-n-オクチルオキシ-3, 6-ジシアノナフトレン合成例

【化 10】



式 [I I I]

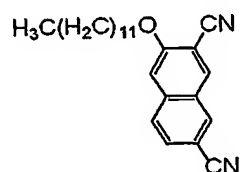
実施例 1 の 2-メトキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸 7.4 g を 2-n-オクチルオキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸 10.3 g に代えることの他は、実施例 1 と同様にして合成し、白色粉末 4.4 g を得た（融点：160℃、分解点：280℃）。赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 3 に示す。

【実施例 4】

【0035】

2-n-ドデシルオキシ-3, 6-ジシアノナフタレン合成例

【化 11】



式 [I V]

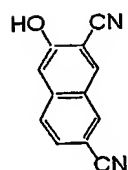
実施例 1 の 2-メトキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸 7.4 g を 2-n-ドデシルオキシナフタレン-3, 6-ジカルボン酸 12.0 g に代えることの他は、実施例 1 と同様にして合成し、白色粉末 5.8 g を得た（融点：157℃、分解点：297℃）。赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 4 に示す。

【実施例 5】

【0036】

2-ヒドロキシ-3, 6-ジシアノナフタレン合成例

【化 12】



式 [V]

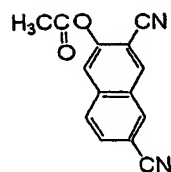
実施例 1 で得られた 2-メトキシ-3, 6-ジシアノナフタレン 3.1 g をベンゼン 100 g に懸濁させ、塩化アルミニウム 10 g を添加した。75℃で 2 時間反応させた後、50℃まで冷却してから水 50 g を加え十分に攪拌した。析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した後、乾燥して白色粉末 2.5 g を得た（分解点：290℃）。赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 5 に示す。

【実施例 6】

【0037】

2-アセトキシ-3, 6-ジシアノナフタレン合成例

【化 13】



式 [VI]

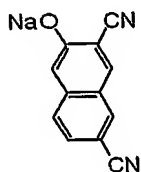
実施例 5 で得られた 2-ヒドロキシ-3,6-ジシアノナフタレン 1.0 g を無水酢酸 6 g と氷酢酸 4 g の混合液に懸濁し、少量の N, N-ジメチルアミノピリジンを加えた。70℃で 2 時間反応させた後、水 20 g 中にブローし、析出した結晶を濾過した。これを水、メタノールで順次洗浄した後、乾燥して淡橙色粉末 1.0 g を得た（融点：185℃、分解点：237℃）。赤外吸収スペクトル（KBr 法）を 6 図に示す。

【実施例 7】

【0038】

2-ヒドロキシ-3,6-ジシアノナフタレンナトリウム塩合成例

【化 14】



式 [VII]

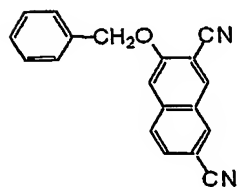
実施例 5 で得られた 2-ヒドロキシ-3,6-ジシアノナフタレン 1.0 g をメタノール 10 g に懸濁し、これにナトリウムメトキシドの濃度 28 重量%のメタノール溶液 1.0 g を滴下した。滴下終了後、ほぼ透明な溶液となった。わずかな不溶分を濾過して取り除き、濾液を濃縮乾固して黄色粉末 1.1 g を得た（分解点 500℃以上）。赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 7 に示す。

【実施例 8】

【0039】

2-ベンジルオキシ-3,6-ジシアノナフタレン合成例

【化 15】



式 [VIII]

2-ベンジルオキシナフタレン-3,6-ジカルボン酸 4.8 g をテトラヒドロフラン 50 g に懸濁し、塩化チオニル 7.2 g を添加した。45℃で 1 時間反応させた後、過剰な塩化チオニルを溶媒と共に留去した。残渣にテトラヒドロフラン 50 g を加えて溶解し、45℃に加温した。これにアンモニアガスを吹き込み、1 時間反応させて析出した結晶を濾過した。このようにして得られた 2-ベンジルオキシ-3,6-ジアミノカルボニルナフタレン 3.6 g を 1,2-ジクロロベンゼン 60 g に懸濁し、オキシ塩化リン 1.8

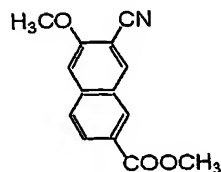
gを加えた。140℃で3時間反応させた後、80℃まで冷却してから水60gを加えて十分に攪拌した。その後、静置し分液して有機層を分離した。これにヘキサン100gを加えて結晶を析出させ、それを濾過した。メタノールで洗浄した後、乾燥して淡黄色粉末1.7gを得た(分解点: 278℃)。赤外吸収スペクトル(KBr法)を図8に示す。

【実施例9】

【0040】

2-メトキシ-3-シアノ-6-メトキシカルボニルナフタレン合成例

【化16】



式 [IX]

2-ヒドロキシ-6-メトキシカルボニルナフタレン-3-カルボン酸24.6gをテトラヒドロフラン300gに懸濁して、塩化チオニル35.7gを添加した。45℃で1時間反応させた後、過剰な塩化チオニルと共に溶媒を留去した。残渣にテトラヒドロフラン300gを加えて溶解し、45℃に加温した。これにアンモニアガスを吹き込み、1時間反応させて析出した結晶を濾過した。

【0041】

このようにして得られた2-ヒドロキシ-3-アミノカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレン14.7gをN,N-ジメチルホルムアミド150gに溶解し、50%水酸化カリウム水溶液8.0gとヨウ化メチル11.1gを添加した。室温で1日反応させた後、水300g中にブローして析出した結晶を濾過、乾燥した。

【0042】

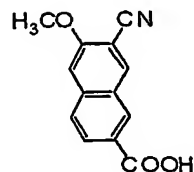
得られた2-メトキシ-3-アミノカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレン7.8gを1,2-ジクロロベンゼン80gに懸濁して、オキシ塩化リン2.8gを加えた。140℃で2時間反応させた後、80℃まで冷却してから水80gを加えて十分に攪拌した。析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した後、乾燥して白色粉末5.8gを得た(融点: 202℃、分解点: 229℃)。赤外吸収スペクトル(KBr法)を図9に示す。

【実施例10】

【0043】

2-メトキシ-3-シアノナフタレン-6-カルボン酸合成例

【化17】



式 [X]

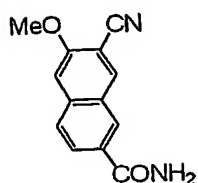
実施例9で得られた2-メトキシ-3-シアノ-6-メトキシカルボニルナフタレン5.0gをメタノール50gに懸濁し、10%水酸化ナトリウム水溶液25gを加え、65℃で2時間反応させた。その後、塩酸水によって中和、酸析を行って、析出した結晶を濾過した。水、メタノールで順次洗浄した後、乾燥して白色粉末4.2gを得た(分解点: 301℃)。赤外吸収スペクトル(KBr法)を図10に示す。

【実施例 11】

【0044】

2-メトキシ-3-シアノ-6-アミノカルボニルナフタレン合成例

【化18】



式 [X I]

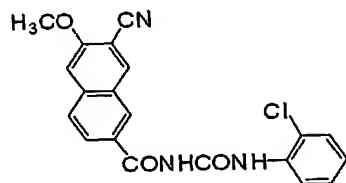
実施例 10 で得られた、2-メトキシ-3-シアノナフタレン-6-カルボン酸 5 g をテトラヒドロフラン 50 g に懸濁させ、塩化チオニル 5.2 g を添加した。これを 45℃ で 1 時間反応させた後、過剰な塩化チオニルを溶媒と共に留去した。残渣にテトラヒドロフラン 50 g を加えて溶解し、45℃ に加温した。これにアンモニアガスを吹き込み、1 時間反応させた後、析出した結晶を濾過し、水、メタノールで順次洗浄した後、乾燥して白色粉末 3.7 g を得た（分解点：300℃）。赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 11 に示す。

【実施例 12】

【0045】

2-メトキシ-3-シアノ-6-(2-クロロフェニルウレイドカルボニル)ナフタレン合成例

【化19】



式 [X I I]

2-メトキシ-6-(2-クロロフェニルウレイドカルボニル)ナフタレン-3-カルボン酸 4.0 g をテトラヒドロフラン 80 g に懸濁し、塩化チオニル 2.4 g を添加した。45℃ で 1 時間反応させた後、過剰な塩化チオニルを溶媒と共に留去した。残渣にテトラヒドロフラン 80 g を加えて溶解して 45℃ に加温した。これにアンモニアガスを吹き込み、1 時間反応させて、析出した結晶を濾過した。このようにして得られた 2-メトキシ-3-アミノカルボニル-6-(2-クロロフェニルウレイドカルボニル)ナフタレン 2.4 g を 1,2-ジクロロベンゼン 60 g に懸濁し、オキシ塩化リン 1.1 g を加えた。140℃ で 3 時間反応させた後、80℃ まで冷却してから水 60 g を加えて十分に攪拌した。析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した後、乾燥して白色結晶 1.4 g を得た（分解点：271℃）。赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 12 に示す。

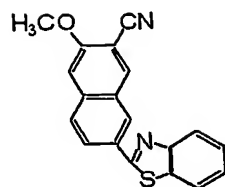
【実施例 13】

【0046】

(実施例 13-1)

2-メトキシ-3-シアノ-6-(ベンゾ-1',3'-チアゾール-2'-イル)ナフタレン合成例

【化20】



式 [X I I I]

2-メトキシ-6-(ベンゾ-1', 3'-チアゾール-2'-イル)ナフタレン-3-カルボン酸 3.4 g をテトラヒドロフラン 100 g に懸濁させ、塩化チオニル 2.4 g を添加した。45℃で1時間反応させた後、過剰な塩化チオニルを溶媒と共に留去した。残渣にテトラヒドロフラン 80 g を加えて溶解し、45℃に加温した。これにアンモニアガスを吹き込み、1時間反応させて、析出した結晶を濾過した。このようにして得られた2-メトキシ-3-アミノカルボニル-6-(ベンゾ-1', 3'-チアゾール-2'-イル)ナフタレン 2.4 g を1, 2-ジクロロベンゼン 60 g に懸濁し、オキシ塩化リン 1.1 g を加えた。140℃で3時間反応させた後、80℃まで冷却してから水 60 g を加えて十分に攪拌した。析出した結晶を濾過し、メタノールで洗浄した後、乾燥して黄色粉末 2.0 g を得た（融点：220℃、分解点：340℃）。赤外吸収スペクトル（KBr法）を図13に示す。

（実施例13-2）

【0047】

2-メトキシ-3-シアノ-6-(ベンゾ-1', 3'-チアゾール-2'-イル)ナフタレン合成例2

実施例13で得られた化合物は、次の方法によっても合成できる。

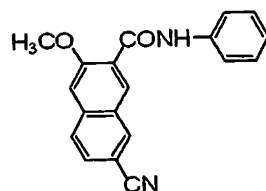
実施例10で得られた、2-メトキシ-3-シアノナフタレン-6-カルボン酸 1.0 g および2-アミノベンゼンチオール 1.0 g をスルホラン 25 g に懸濁し、三塩化リン 0.8 g を添加した。140℃で2時間反応させた後、室温まで冷却し、メタノール 50℃を加えて懸濁液を濾過した。温水洗浄、メタノール洗浄を行った後、乾燥して黄色粉末 1.1 g を得た。

【実施例14】

【0048】

2-メトキシ-3-フェニルアミノカルボニル-6-シアノナフタレン合成例

【化21】



式 [X I V]

2-メトキシ-3-フェニルアミノカルボニルナフタレン-6-カルボン酸 4.6 g をテトラヒドロフラン 45 g に懸濁させ、塩化チオニル 3.6 g を添加した。これを45℃で1時間反応させた後、過剰な塩化チオニルを溶媒と共に留去した。残渣にテトラヒドロフラン 50 g を加えて溶解し、45℃に加温した。これにアンモニアガスを吹き込み、1時間反応させた後、析出した結晶を濾過した。このようにして得られた2-メトキシ-3-フェニルアミノカルボニル-6-アミノカルボニルナフタレン 3.0 g を1, 2-ジク

ロロベンゼン 40 g に懸濁させ、オキシ塩化リン 1.0 g を加えた。140℃で1時間反応させた後、80℃まで冷却して水 50 g を加え十分に攪拌した。析出した結晶を濾過し、水、メタノールで順次洗浄した後、乾燥して白色粉末 1.8 g を得た（融点：201℃、分解点：319℃）。赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 14 に示す。

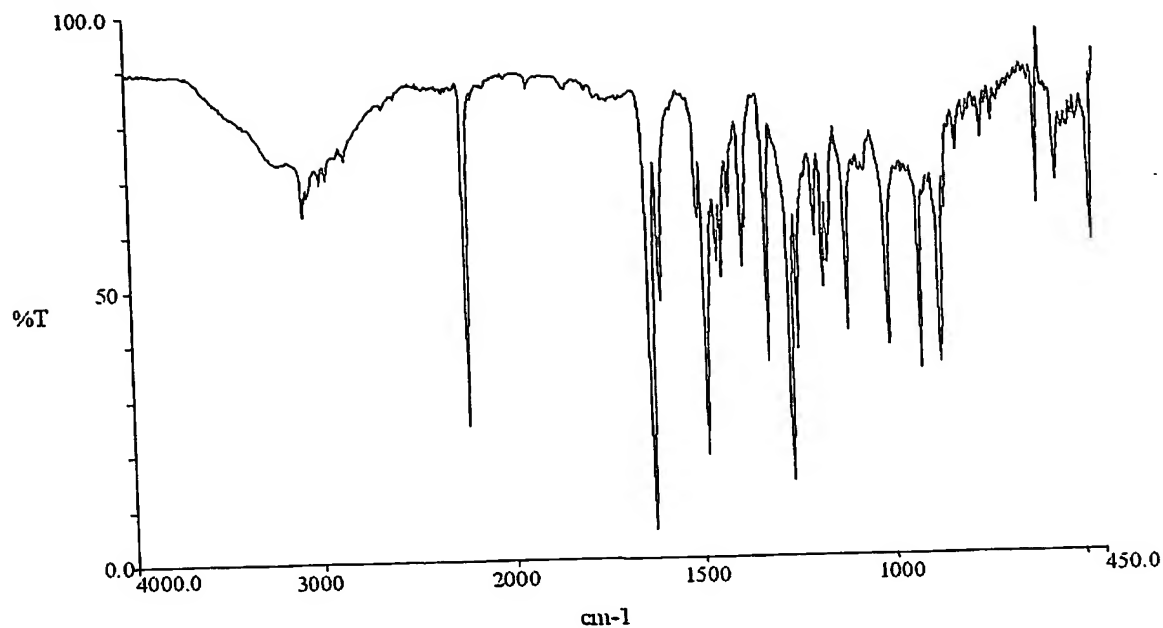
【図面の簡単な説明】

【0049】

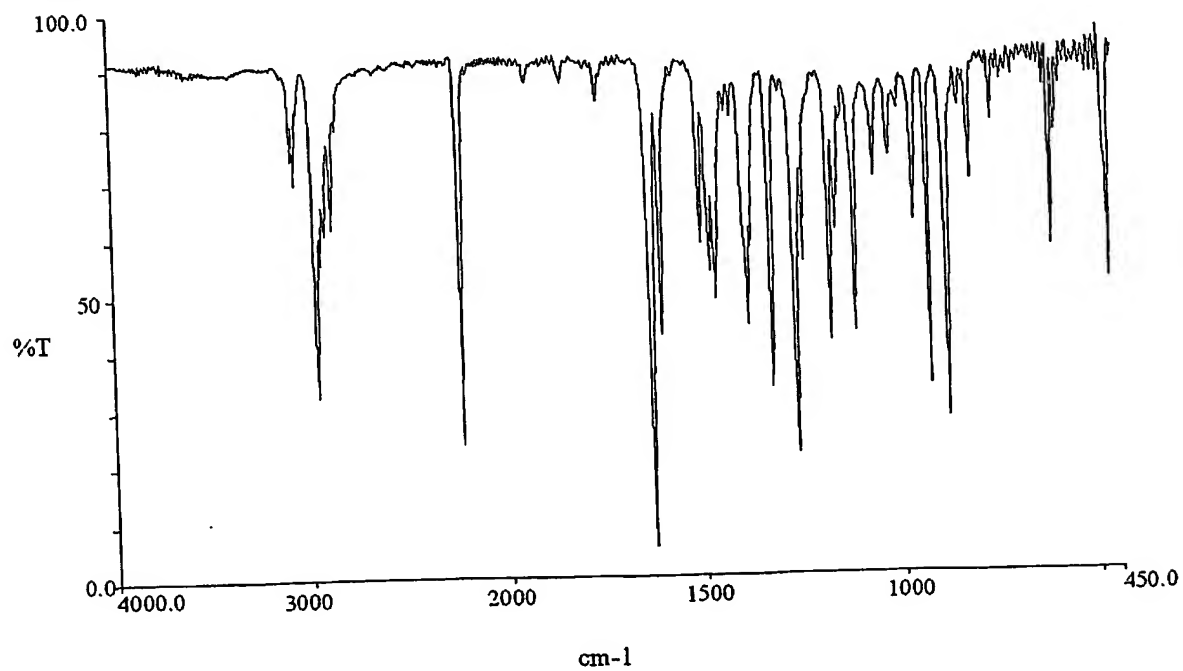
- 【図 1】式 [I] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。
- 【図 2】式 [II] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。
- 【図 3】式 [III] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。
- 【図 4】式 [IV] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。
- 【図 5】式 [V] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。
- 【図 6】式 [VI] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。
- 【図 7】式 [VII] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。
- 【図 8】式 [VIII] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。
- 【図 9】式 [IX] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。
- 【図 10】式 [X] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。
- 【図 11】式 [XI] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。
- 【図 12】式 [XII] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。
- 【図 13】式 [XIII] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。
- 【図 14】式 [XIV] の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【書類名】 図面

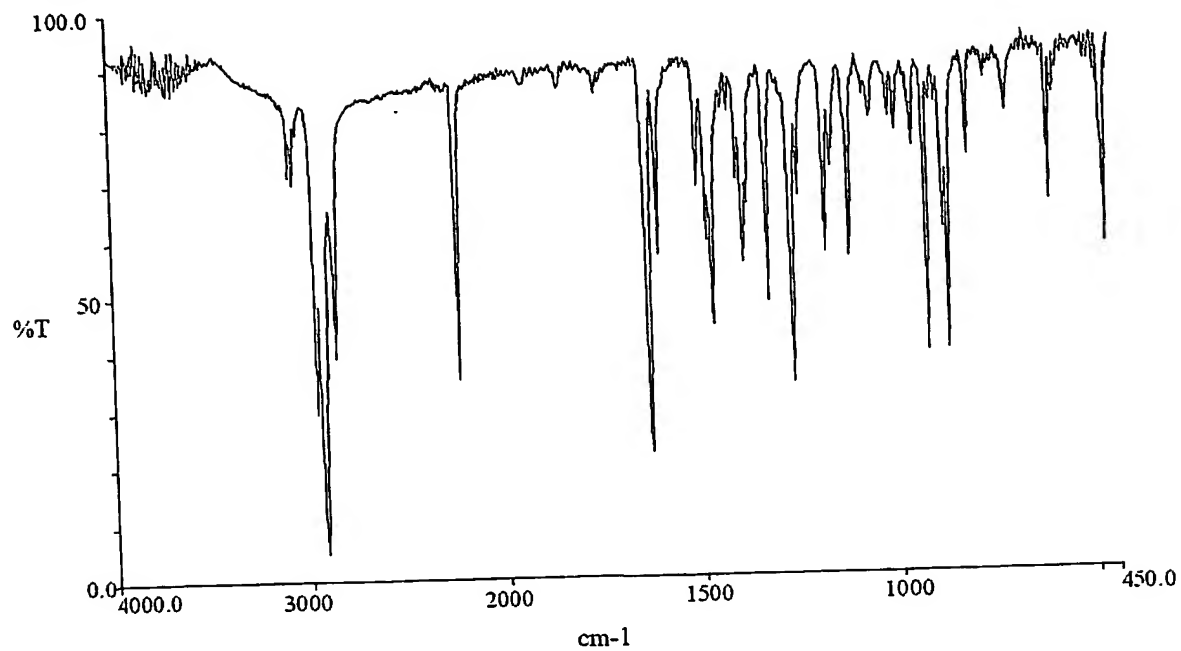
【図 1】



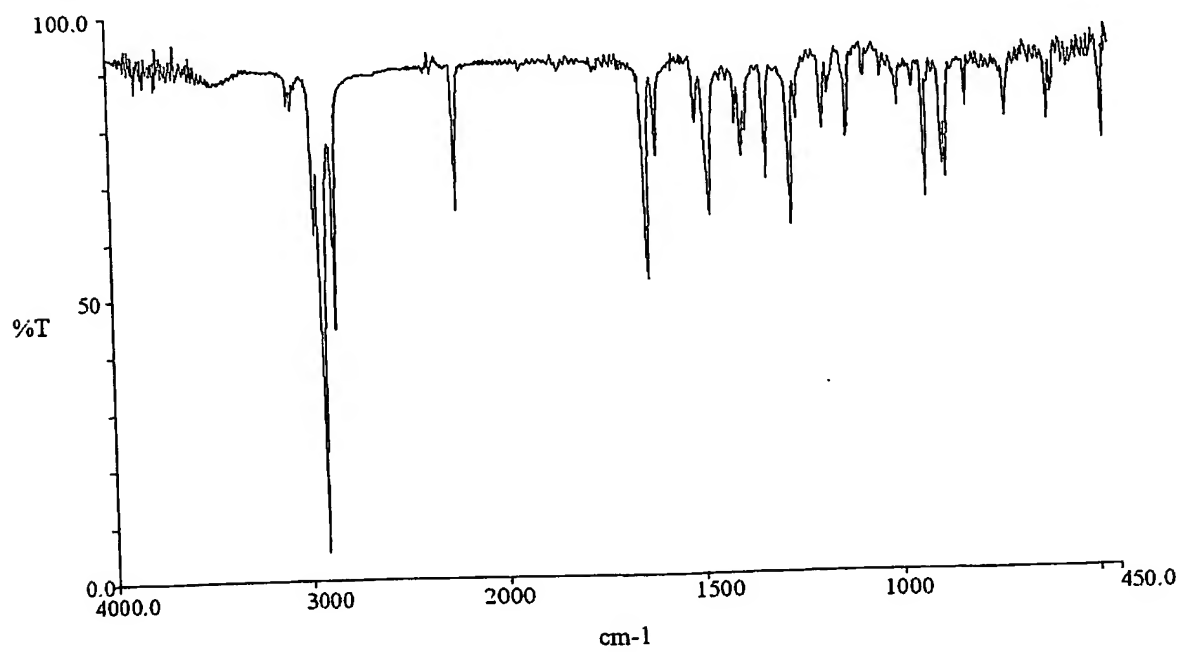
【図 2】



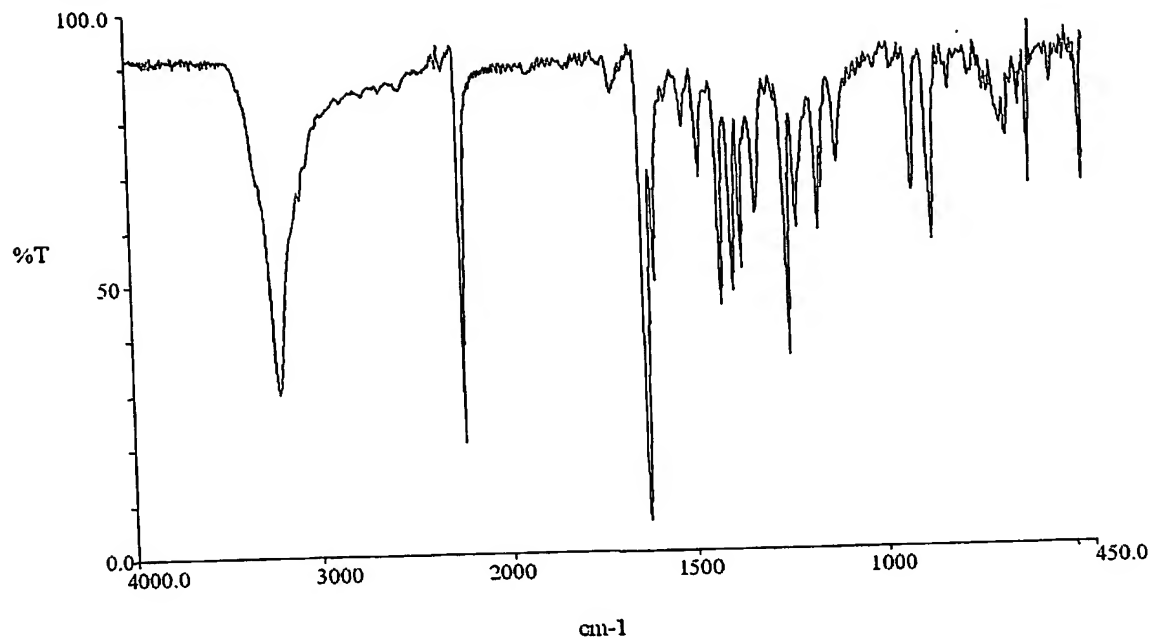
【図 3】



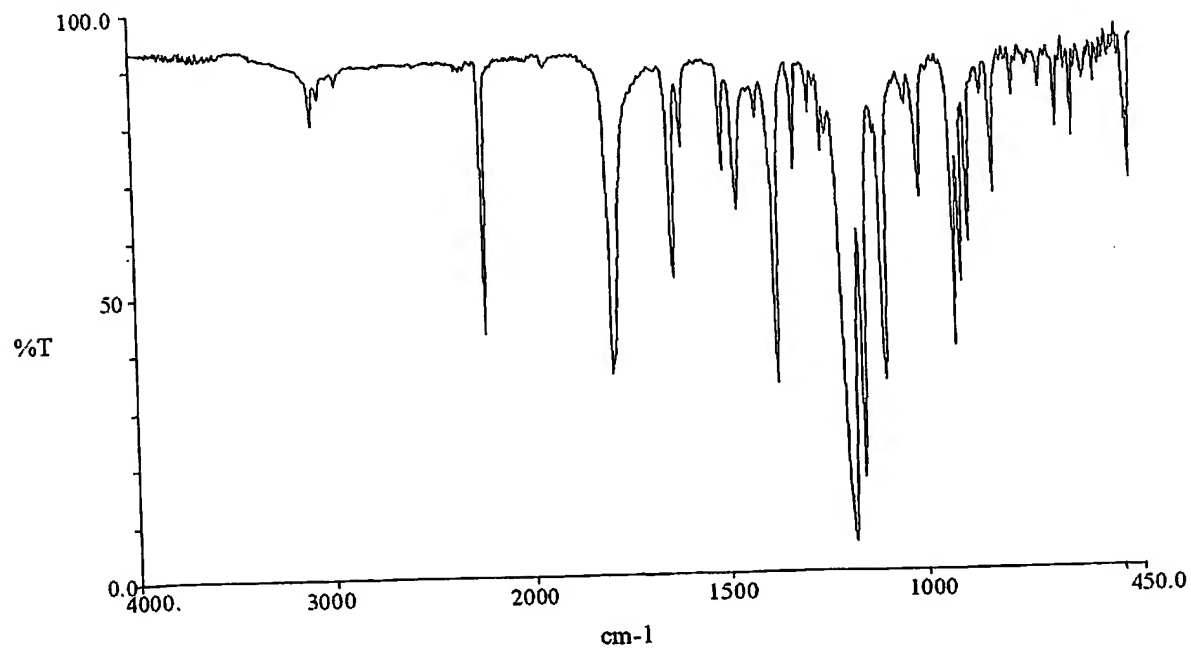
【図 4】



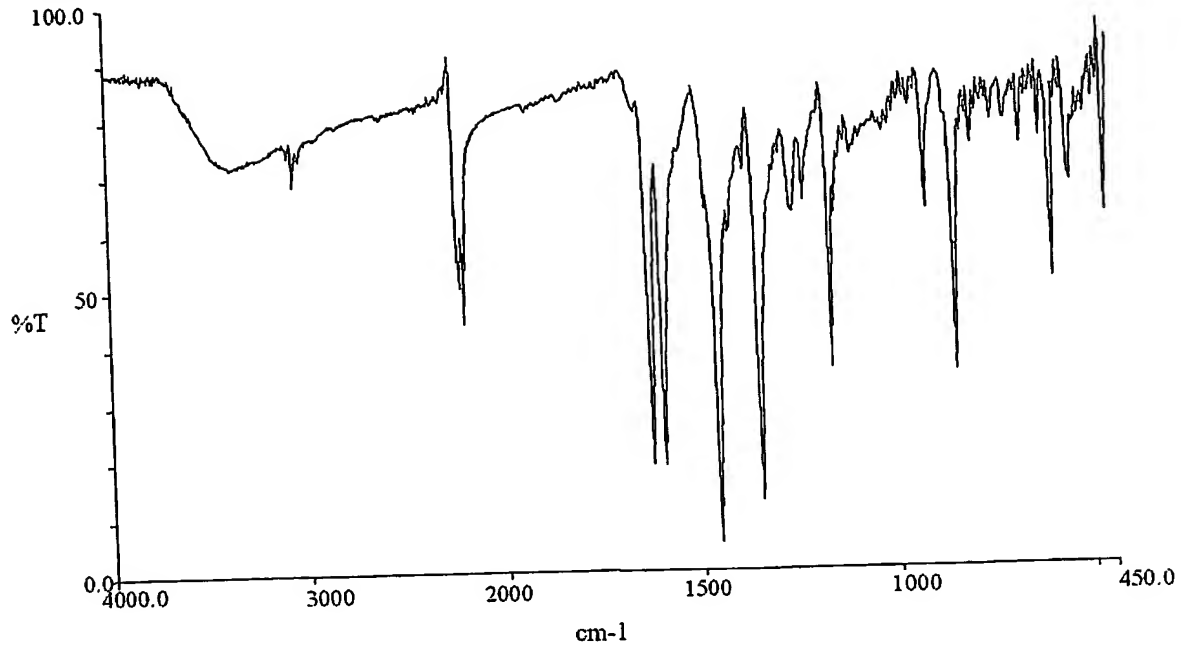
【図 5】



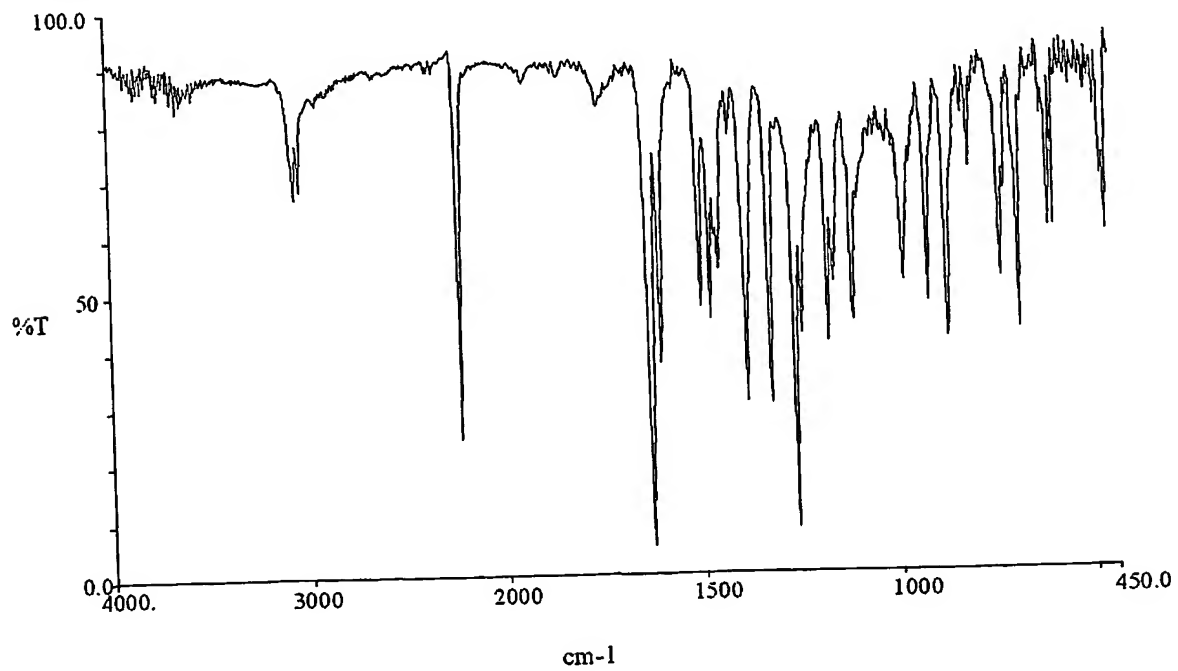
【図 6】



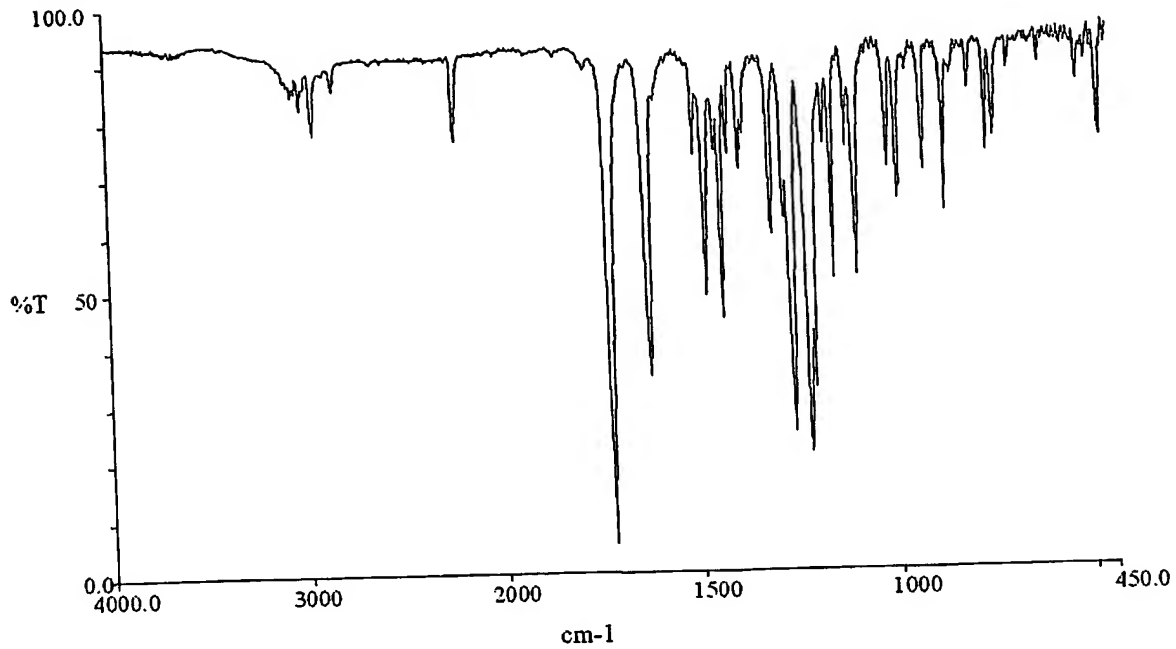
【図 7】



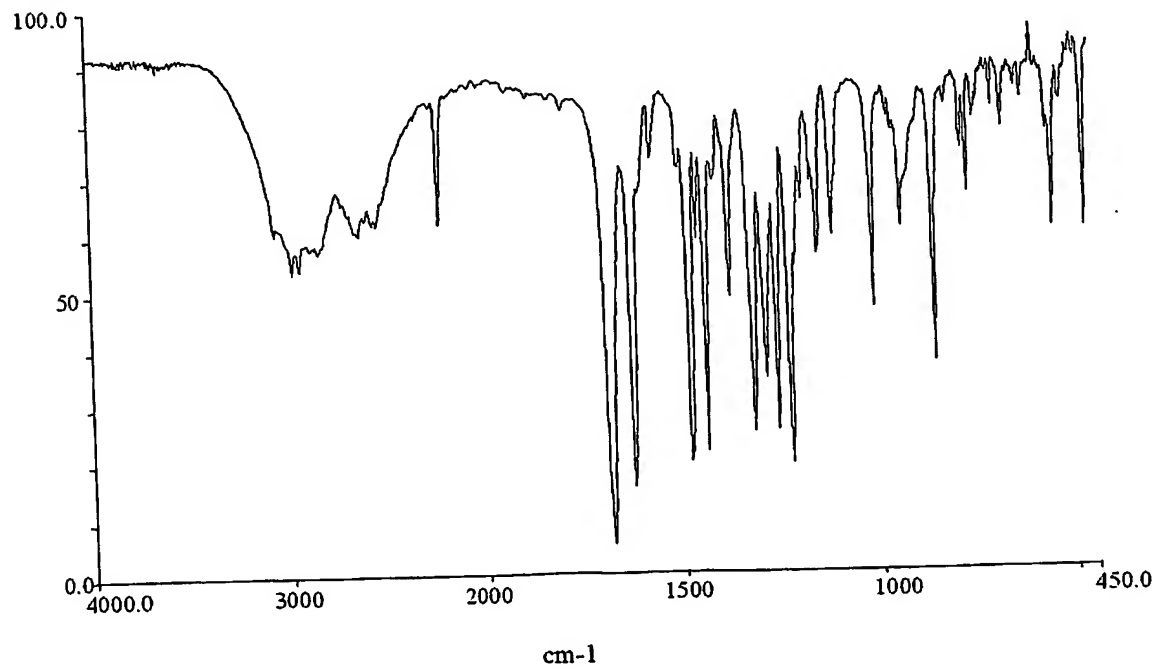
【図 8】



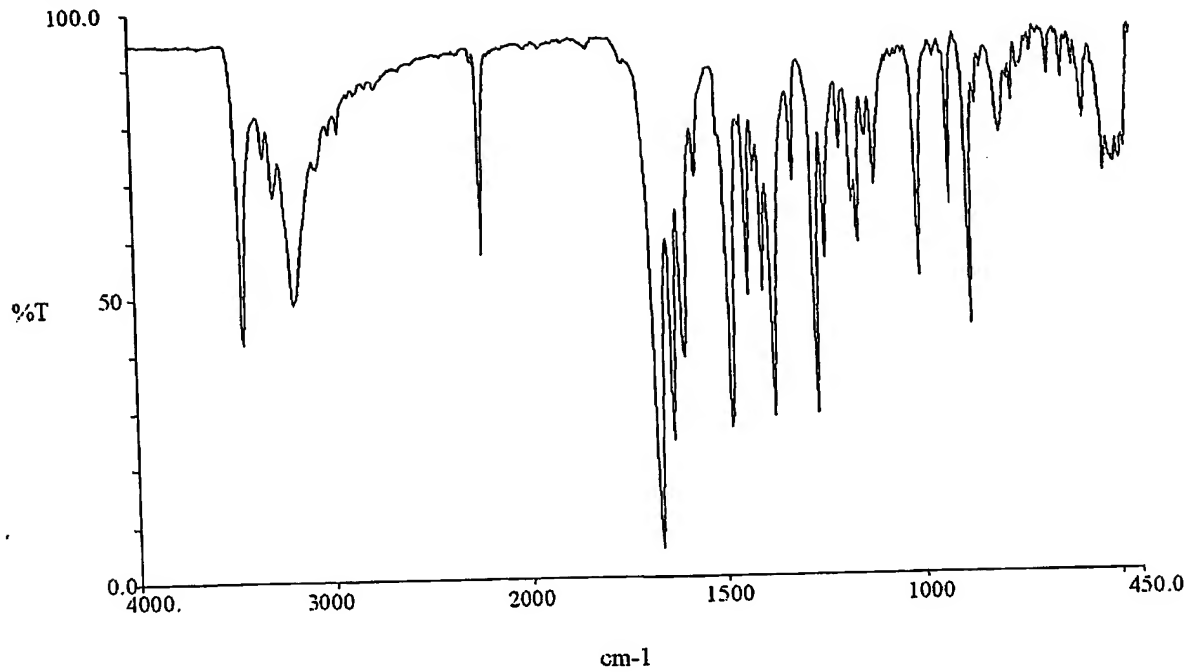
【図 9】



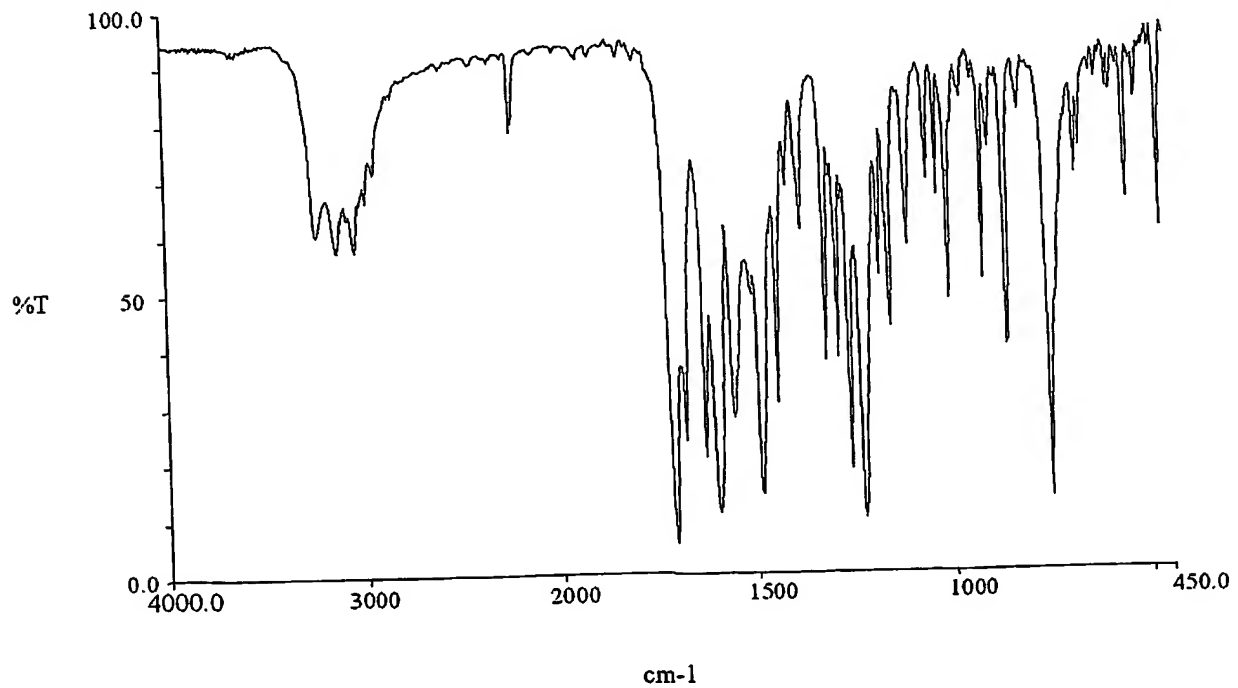
【図 10】



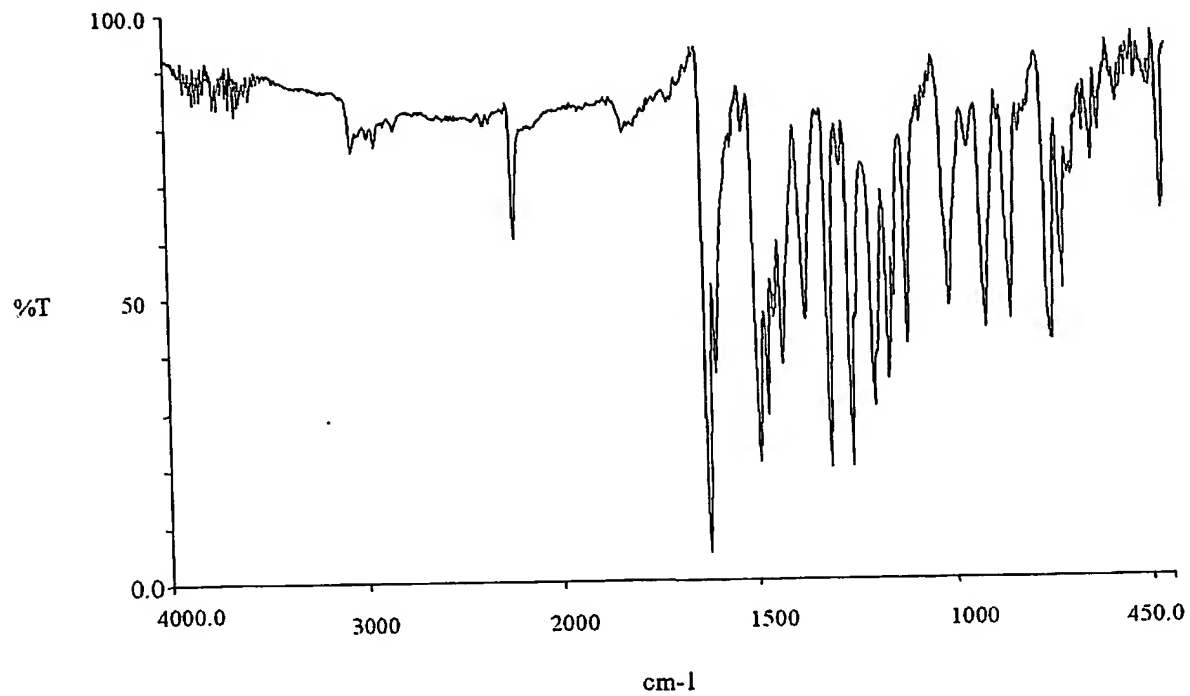
【図 1 1】



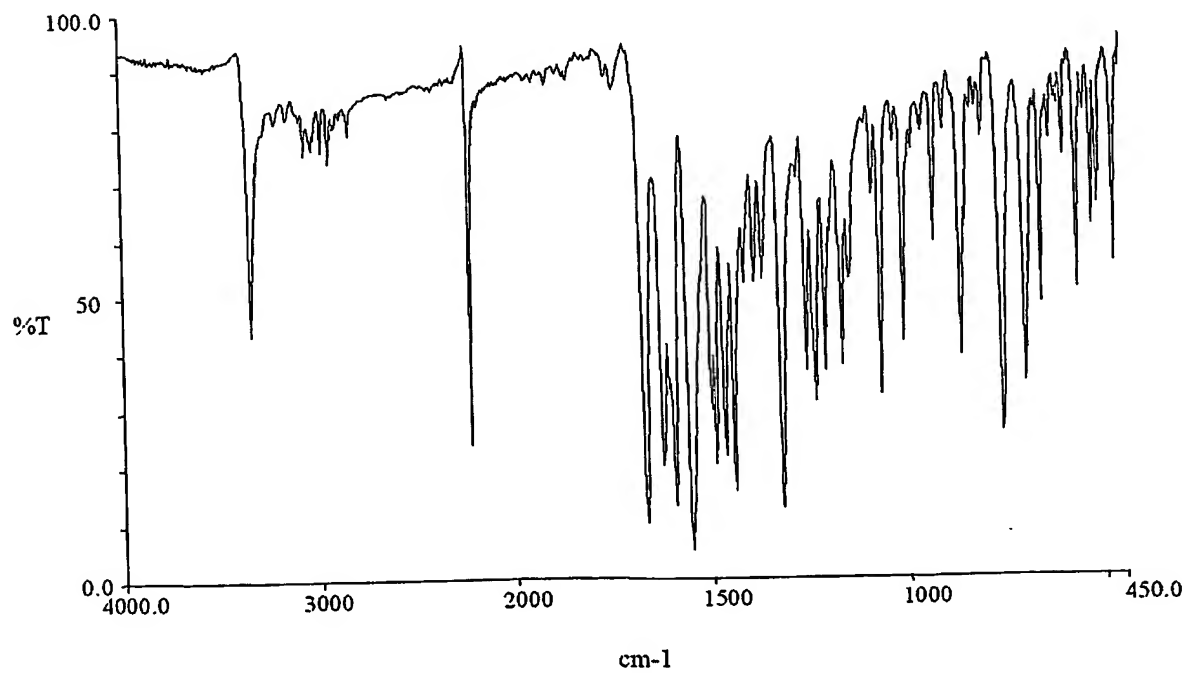
【図 1 2】



【図 13】



【図 14】



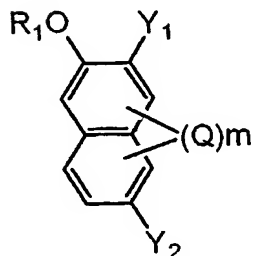
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規なシアノナフトール誘導体およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 下記一般式〔1〕で表されるシアノナフトール誘導体およびその塩類を提供する

【化1】



〔1〕

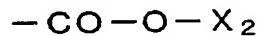
〔式中、Y₁、Y₂は、シアノ基、一般式〔2〕、一般式〔3〕、一般式〔4〕、カルボキシル基、アミノカルボニル基；

【化2】



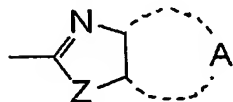
〔2〕

【化3】



〔3〕

【化4】



〔4〕

からなる群から選ばれる基であり、Y₁ および Y₂ の少なくとも一方がシアノ基である]

。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 8 3 8 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 4 6 4 2 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋 2 丁目 4 番 8 号

氏 名

株式会社上野製薬応用研究所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.